

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-117006

(43)Date of publication of application : 21.05.1988

(51)Int.Cl.

C08F 6/18

(21)Application number : 61-260791

(71)Applicant : UBE SAIKON KK

(22)Date of filing : 04.11.1986

(72)Inventor : IGARASHI YUTAKA

(54) COAGULATION OF POLYMER LATEX

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a large-particle diameter polymer latex effectively within a short time without forming agglomerates in the coagulation step, by adding a small amount of a specified polymeric coagulant to a small-particle diameter polymer latex and adding an acid thereto.

CONSTITUTION: To a small-particle diameter polymer latex formed by emulsion polymerization by using an emulsifier based on an emulsifier which decreases in surface activity in an acidic condition, 0.0001W0.5pt.wt., per 100pts.wt. (in terms of solid matter) said polymer latex, polymeric coagulant having both polar and nonpolar groups in the molecule, is added, and the pH of the latex is decreased to 6 or below by the addition of an acid. Examples of said polymeric coagulants include polyalkylene oxides, polyalkylene glycols and polyvinyl alcohol. Examples of said acid used for decreasing the pH of the polymer latex include strong acids such as sulfuric acid and hydrochloric acid and weak acids such as maleic and acetic acids.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-117006

⑯ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑮ 公開 昭和63年(1988)5月21日

C 08 F 6/18

MFK

7167-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑯ 発明の名称 ポリマーラテックスの凝集方法

⑰ 特 願 昭61-260791

⑱ 出 願 昭61(1986)11月4日

⑲ 発 明 者 五十嵐 裕 山口県宇部市大字沖宇部字沖の山525番地14 宇部サイコン株式会社宇部工場内

⑳ 出 願 人 宇部サイコン株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目7番1号

\textcircled{21} 代 理 人 弁理士 山下 稔平

明 細 書

1. 発明の名称

ポリマーラテックスの凝集方法

2. 特許請求の範囲

酸性で界面活性能が低下する乳化剤を主たる乳化剤として乳化重合された小粒子径ポリマーラテックスに、同一分子内に極性基と非極性基を有する高分子凝集剤を上記ポリマーラテックスの固形分100重量部に対し0.0001～0.5重量部添加したのち、酸を添加してラテックスのpHを6以下に低下させることを特徴とするポリマーラテックスの凝集方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は凝集工程において凝固粒子を発生せず、短時間で大粒子径ポリマーラテックスを得るための凝集方法に関する。

〔従来の技術〕

ゴムラテックスを基質として乳化重合して得られる樹脂にはエンソニエアリングプラスチックとし

て重要なものが多く、その主な例としてはポリブタジエンにスチレンとアクリロニトリルをグラフト重合して得られるABS樹脂とかポリブタリアルアクリレートにスチレンとアクリロニトリルをグラフト重合するABS樹脂などを挙げることができる。

一般にグラフト重合したゴム粒子を成分とするポリマーはグラフト重合によって物性が変化するが、ゴム基質粒子の粒子径及びその分布を変えることによってポリマーの物性が大きく変化するため、適切な粒子径及び分布状態を持ったゴム基質を用いる必要があることは、良く知られているとおりである。

たとえば、ABS樹脂の場合は一般に少なくとも2500Å以上の粒子径でなければ良好な物性を得ることが難しく、さらに5000Å以上の粒子が多少とも含まれている方が好ましい。

しかしながら、このように大粒子径のポリマー粒子を乳化重合で製造することは、乳化重合の一般的な理論から容易に導かれるように、重合速度が著しく低下するために工業的に不利である。

小粒子径ポリマーラテックスを凝集する方法はこれまでも種々知られている。

たとえば、米国特許第2,446,101号明細書および同第2,494,002号明細書には塩化アンモニウムをラテックスに添加する方法が開示されているが、このような水溶性塩類を用いて凝集を行なう方法では、その効果が小さいために粒子径肥大効果を高めるためには多量添加しなければならぬ。しかも、凝集後のポリマーラテックスを再安定化するために多量の乳化剤を添加する必要がある。さらに、凝集工程で多量添加されたこれら低分子成分は、後工程において問題を引起す場合があり、また最終ポリマーに残存して製品の品質を損なう場合もあって好ましくない。

米国特許第3,281,386号明細書、同第3,551,370号明細書および同第3,652,721号明細書には、酢酸または無水酢酸を用いて乳化剤の界面活性性能を失活させることによってラテックス粒子を凝集する方法が提案されている。しかし、この方法ではラテックスに酸を添加する工程

（アルコール使用）に提案されている。

これらの方法では、高分子凝集剤をそのまま、あるいは一部を変性し、単独に用いるかまたは特定の塩と併用している。

しかしながら、高分子凝集剤を用いる方法は凝集工程に長時間を要し、粒子径肥大効果も小さく、また凝集を停止することが困難で、凝集後のラテックスを貯蔵する間に粒子径が変化するという大きな欠点を有する。

ところで、現在工業的に行なわれている方法としては、高圧ホモジナイザーを用いる方法とポリマーラテックスに対し親和性の良い溶媒を添加する方法を挙げることができるが、前者の場合はラテックス粒子の一部が凝集するだけで均一な粒子径を持つラテックスが得られないし、後者の場合はグラフト重合の前段階として溶媒を除去する必要があり、改善の余地が大きい。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明の目的は、凝集工程においてコアヤラムを生成せず、ポリマーラテックスの粒子径肥大

が最も不安定であり、添加した酸がラテックス内に拡散する境界面で凝固粒子（粒子径が10μ以上になるまで凝集、肥大してもはや乳化状態には戻り得ない粒子であり、以下これをコアヤラムと称す）を生成する場合が多く、これを生成させないためには酸の濃度を充分に低くする必要がある。そしてこのように低濃度の酸を用いるのは最終ラテックス濃度が低下するばかりでなく、粒子径そのものの肥大効果も小さくなるため、不利な方法と言える。

一方、親水基と疎水基を一分子中に有する、いわゆる高分子凝集剤を用いる方法が、米国特許3,049,500号明細書（ポリビニルメチルエーテル使用）、同第3,056,758号明細書（同左）、同第3,330,795号明細書（ポリアルキレンオキサライド使用）、同第3,842,025号明細書（同左）、同3,288,741号明細書（ポリアルキレングリコール使用）、独逸特許第1,208,879号明細書（ポリアルキレンオキサライド使用）および特公昭46-14539号公報（ポリビニルア

効果が大きく、短い凝集時間で均一な粒子径分布を持つ、工業的に有利なポリマーラテックスの凝集方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

本発明のポリマーラテックスの凝集方法は、酸性で界面活性性能が低下する乳化剤を主たる乳化剤として乳化重合された小粒子径ポリマーラテックスに、同一分子内に極性基と非極性基を有する高分子凝集剤を上記ポリマーラテックスの固形分100部（重量基準、以下同じ）に対し0.0001～0.5部添加したのち、酸を添加してラテックスのpHを6以下に低下させることを特徴とする。

本発明で用いる小粒子径ポリマーラテックスは、酸性で界面活性性能が低下する乳化剤を主体とする乳化剤と水、モノマー、開始剤等を用いて常法の乳化重合によって生成されるもので、酸性で界面活性性能が低下する乳化剤としては特に限定はされないが、たとえばカルボン酸塩とアルカリ金属の塩を有する乳化剤で代表されるものであり、ラウリン酸カリウム、オレイン酸ナトリウム、混合脂

助酸カリウム、ロジ酸カリウムなどのアニオン性乳化剤が使用できる。その添加量は凝集に用いる小粒子径ポリマーラテックスを重合する際に、ラテックスの安定性を保つのに必要な量でよく、特に限定されないが、一般に重合に用いるモノマー100部に対し0.5〜5部の範囲で使用できる。

本発明で用いられる小粒子径ポリマーラテックスはとくに種類に限定はなく、たとえばポリブタジエンラテックス、ポリスチレン-ブタジエン共重合体ラテックス、ポリアクリロニトリル-ブタジエン共重合体ラテックス、ポリブタジエンアクリレートラテックスなど軟質ポリマーラテックスが好適であるが、ポリスチレンラテックス、ポリアクリロニトリル-スチレン共重合体ラテックスなどの硬質ポリマーラテックスでも使用可能である。

本発明に用いる高分子凝集剤とは、一分子中に水と親和する極性基を有し、且つポリマーラテックスと親和する非極性基を有する水溶性のもので、たとえばポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイドで代表されるポリアルキレンオキサ

イド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリアルキレングリコール、ポリアルキレンオキサイドまたはポリアルキレンオキサイドの部分酸化物、ポリビニルメチルエーテル、ポリビニルアルコール、部分ケイ化ポリ酢酸ビニルなどがあり、これらはそれぞれ単独使用でも2種以上を併用してもよい。これらのポリマーの分子量は広範囲で用いられるが、水溶性を保つ範囲に限定される。添加量はきわめて微量でよく、小粒子径ポリマーラテックスの固形分100部に対し0.0001〜0.5部、好ましくは0.0005〜0.2部の範囲であり、添加量が0.0001部を下回ると、ポリマーラテックスの粒子径肥大効果が小さく、また0.5部を上回るとコアゲルムを形成する。

本発明においてポリマーラテックスのpHを下げるために用いる酸としては、酸性で界面活性能が低下する乳化剤の酸より電離定数の高いものであれば何でも使用することができ、たとえば硫酸、塩酸、スルホン酸などの強酸、マレイン酸、

イタコン酸、酢酸などの弱酸があり、これらは1種または2種以上の混合液として使用できる。

その濃度は、凝集工程においてコアゲルムを生成しない条件であればできるだけ高い方が好ましい。また添加量は用いている乳化剤の種類と量によって変化するため限定はできないが、少なくともポリマーラテックスのpHを6以下にする必要がある。

本発明では凝集するポリマーラテックスにあらかじめ無機電解質や酸性で良好な界面活性能を有する乳化剤を添加しておいてもよく、この場合その両者をそれぞれ単独に添加するか、または併用して添加してもよい。

上記の無機電解質としては、水溶性であり、凝加する酸と反応して水に不溶な塩を生成したりガスを発生しないものであれば特に限定されず、塩化ナトリウム、酢酸ナトリウム、リン酸カリウム、ピロリン酸4カリウムなどが使用でき、1種または2種以上を混合してもよい。その添加量はポリマー100部に対して0〜5部の範囲で使用でき

るが、その量が多過ぎる場合には凝集したラテックスを用いる後工程でラテックスの機械的安定性が低下する場合がある。

また酸性で良好な界面活性能を有する乳化剤としては、前記した酸よりも電離定数の高い酸塩を有するものであれば何でも使用でき、特に限定されない。その代表例を挙げれば、スルホン酸塩とアルカリ金属の塩で構成される乳化剤として、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸カリウム、ラウリル硫酸ナトリウムなどがある。その添加量は、前記した酸の種類と濃度、ラテックスの種類と濃度によって変化するため限定はできないが、一般に0.01〜1.0部の範囲でよい。添加量が0.01部を下回ると、酸を添加する工程においてコアゲルムを生ずる場合があり、添加量が1.0部を上回る多量となると、ラテックスの粒子径肥大効果が小さくなる。なお、前記の無機電解質および乳化剤の添加時期は、凝集に用いる小粒子径ポリマ

ーラタックスの重合時点でも、重合した後でも構わない。

本発明において出発原料中にあらかじめ水溶性塩類を添加することは、小粒子径ポリマーラタックスを重合する際の安定性を高めたり、粒子径をコントロールするために有効な方策であり、さらに凝集工程において粒子径大効果をもたせる上で有効である。用いる塩の種類は水溶性であること、添加する量と反応して不溶性の塩を生成しないこと、あるいは反応時にガスを発生しないこと、などの条件を満たすものなら特に限定されず、たとえば塩化ナトリウム、硫酸カリウム、酢酸ナトリウム、リン酸カリウム、ピロリン酸4カリウムなどがあり、これらはそれぞれ単独に使用するまたは2種以上を混合した形で用いる。

本発明において凝集したポリマーラタックスはきわめて不安定であるから、移送や長期の貯蔵を考慮に入れると再安定化する必要がある。それにはアルカリを用いる方法と乳化剤を用いる方法がある。

製) 0.1部、ピロリン酸4カリウム1.5部、および連鎖移動剤、開始剤少量を攪拌機の付いた耐圧容器に収納し、温度を60℃に上げて重合を開始した。重合開始後、重合率65%のとき温度を65℃に上げ、脱イオン水と開始剤を添加し、重合時間20時間で重合率92%に進した。得られた小粒子径ポリマーラタックスは固形分52.6%で、光散乱法で測定した平均粒子径は1700Åであった。これをラタックスAとする。

次に、ラタックスAに有機スルホン酸ソーダ0.3部、ポリエチレンオキサイド(平均分子量20000)および脱イオン水を加えて固形分40%に調整した。このラタックスを攪拌しながら2%硫酸3.2部を添加してラタックスのpHを3.3に保った。100分後に水酸化カリウムを加えてpHを1.5とし、平均粒子径を測定したところ、3100Åであった。また、このラタックスをガーゼ2枚を用いてろ過したがコアキュラムはなかった。

前者の方法はたとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウムを添加するもので、添加量は凝集工程で加えられた酸を中和する量が適当であり、濃度が高すぎる場合にはその添加工程でコアキュラムが生成するから、15%以下が好ましい。

また後者の方法はpH6以下で安定な乳化剤を添加する方法で、前述した酸性で良好な界面活性性を有する乳化剤はもちろんのこと、それ以外にポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンオクタデシルフェニルエーテル、ソルビタンモノオレエートなどの非イオン性界面活性剤も使用できる。

〔実施例〕

次に、実施例と比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1

ブタジエンモノマー100部、脱イオン水85部、オレイン酸カリウム1.7部、有機スルホン酸ソーダ(TAMOL-SN TR ローム・アンド・ハース社

実施例2

ラタックスAの重合において、有機スルホン酸ソーダを0.3部、ピロリン酸4ナトリウムを0.1部とし、硫酸ナトリウムを0.8部としたこと以外は実施例1と同様に操作したところ、固形分が52%、平均粒子径が1850Åの小粒子径ポリマーラタックスを得た。

これをラタックスBとする。

次に、ラタックスBにポリエチレンオキサイドと有機スルホン酸ソーダをラタックスBの固形分100部に対しそれぞれ0.1部、0.1部を加え、脱イオン水を添加して固形分を40%に調整した。

このラタックスに2%硫酸をラタックスの固形分50部に対し1.8部加え、ひきつづいてラタックスBを固形分に換算して50部添加したところ、混合後のラタックスはpH3.4であった。40分後にアルカリを加えてpHを1.5とし、平均粒子径を測定したところ、3900Åであった。またラタックスの固形分は40%であり、コアキュラムは生成されなかった。

さらにこのラテックスを3週間放置し、粒子径を測定したところ、3950 Åであった。

実施例3

ラテックスBにポリエチレンオキサライドの添加量をラテックスBの固形分100部に対し0.001部としたこと以外は実施例2と同様に操作したところ、平均粒子径3200 Åの凝集ラテックスを得た。

比較例1

ポリエチレンオキサライドを添加しなかったことを除いて実施例1と同様に操作したところ、平均粒子径2500 Åのラテックスを得た。

比較例2

ポリエチレンオキサライドを添加しなかったことを除いて実施例2と同様に操作したところ、平均粒子径2850 Åのラテックスを得た。

比較例3

ラテックスA100部に有機スルホン酸ソーダ0.1部、ポリエチレンオキサライド0.08部および脱イオン水を加えて固形分を40%に調整した。

いてコアヤラムが副生せず、短時間で均一な粒子径分布が得られ、ポリマーラテックスの粒子径肥大効果が大きい。また、本発明では高分子凝集剤を使用するにもかかわらず、再安定化したものの凝集は無視できる程度に小さくなる。

したがって、本発明は工業的に有利なポリマーラテックスの凝集方法を提供するものである。

このラテックスを攪拌しながら2%硫酸を添加してラテックスのpHを9.3とした。このラテックスを静置し、6日後にアルカリを加えてpH11.5とし、平均粒子径を測定したところ、2200 Åであった。

比較例4

硫酸添加後のラテックスのpHを5.0としたこと以外は比較例4と同様に操作し、硫酸添加後200分放置した後の平均粒子径は、2000 Åであった。

〔発明の効果〕

以上で明らかなように、高分子凝集剤を添加してもポリマーラテックスのpHが6を超えた場合には多量の電解質を共存させても凝集による粒子径肥大効果はきわめて小さく、また単にポリマーラテックスのpHを6以下に下げても凝集の効果は小さい。

それに対し本発明の如く、高分子凝集剤を少量添加し、且つ酸の添加によりポリマーラテックスのpHを6以下に低下させた場合は、凝集工程にお